

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173778

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.CI.

H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-221238

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.07.2002

(72)Inventor : EGUCHI KUNIHIKO
NAGAYAMA KATSUHIRO
HATANO HITOMI
SATO NORIO
KITAGAWA JUNICHI
TABAYASHI KAZUAKI

(30)Priority

Priority number : 2001293912 Priority date : 26.09.2001 Priority country : JP

(54) COMPLEX GRAPHITE MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD, AS WELL AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a complex graphite material capable of obtaining a high discharging capacity and high initial charging/discharging efficiency as it is used as an anode material for a lithium ion secondary battery, and a method of manufacturing the complex graphite material in high productivity, as well as an anode for the lithium ion secondary battery using the complex graphite material and a lithium ion secondary battery.

SOLUTION: The complex graphite material comprises multi-layer particles consisting of a graphite core material (A) and a graphite coating material (B) wrapping the graphite core material (A) and/or complex particles formed by the multi-layer particles aggregated, of which, the multi-layer particles and the complex particles have a graphite surface layer (C) on the outside surface, with crystallinity becoming low in the order of (A)>(B)>(C). In addition, its manufacturing method, as well as the anode material for the lithium ion secondary battery and the lithium ion secondary battery are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-173778
(P2003-173778A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 1 4 6
C 01 B 31/04	1 0 1	C 01 B 31/04	1 0 1 Z 5 H 0 2 9
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21)出願番号	特願2002-221238(P2002-221238)
(22)出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)
(31)優先権主張番号	特願2001-293912(P2001-293912)
(32)優先日	平成13年9月26日(2001.9.26)
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28 号
(72)発明者	江口 邦彦 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製 鉄株式会社技術研究所内
(72)発明者	長山 勝博 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製 鉄株式会社技術研究所内
(74)代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合黒鉛質材料およびその製造方法、ならびにリチウムイオン二次電池用負極材料およびリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池用負極材料として用いられたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率が得られる複合黒鉛質材料およびその複合黒鉛質材料を生産性良く製造する方法、ならびにその複合黒鉛質材料を用いるリチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】黒鉛質芯材(A)と、該黒鉛質芯材(A)を被包する黒鉛質被覆材(B)とからなる複層粒子および/または該複層粒子が集合して形成される複合粒子からなり、該複層粒子および複合粒子は外側表面に黒鉛質表層(C)を有し、(A) > (B) > (C) の順に結晶性が低いことを特徴とする複合黒鉛質材料およびその製造方法、ならびにリチウムイオン二次電池用負極材料およびリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛質芯材(A)と、該黒鉛質芯材(A)を被包する黒鉛質被覆材(B)とからなる複層粒子および/または該複層粒子が集合して形成される複合粒子からなり、該複層粒子および複合粒子は外側表面に黒鉛質表層(C)を有し、(A)>(B)>(C)の順に結晶性が低いことを特徴とする複合黒鉛質材料。

【請求項2】前記黒鉛質芯材(A)が、鱗片状黒鉛からなる造粒物である請求項1に記載の複合黒鉛質材料。

【請求項3】前記造粒物が、球状または橢円体状である請求項2に記載の複合黒鉛質材料。

【請求項4】前記黒鉛質芯材(A)が、炭素網面層の面間隔(d_{002})が0.3358nm以下のものである請求項1～3のいずれかに記載の複合黒鉛質材料。

【請求項5】前記黒鉛質被覆材(B)が、炭素網面層の面間隔(d_{002})が0.3365nm以下、結晶子のC軸方向の大きさ(L_c)が40nm以上であり、ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} のピーク強度(I_{1360})と 1580 cm^{-1} のピーク強度(I_{1580})の強度比(I_{1360}/I_{1580})が0.05以上0.30未満であるものである請求項1～4のいずれかに記載の複合黒鉛質材料。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の複合黒鉛質材料の製造方法であって、黒鉛前駆体と、該黒鉛前駆体よりも結晶性の高い黒鉛質芯材を混合し、メカノケミカル処理を施した後、黒鉛化する工程を有する、複合黒鉛質材料の製造方法。

【請求項7】請求項1～5のいずれかに記載の複合黒鉛質材料からなるリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項8】請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合黒鉛質材料およびその製造方法、ならびにその複合黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極材料およびさらにそれを用いた、初期充放電効率および放電容量が高いリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。この状況のなか、負極材としてリチウムを利用したリチウム二次電池はエネルギー密度が高く、高電圧化が可能であるという利点を有することから注目されている。

【0003】このリチウム二次電池では、リチウム金属をそのまま負極として用いるので、充電時にリチウムがデンドライト状に析出して負極が劣化し、充放電サイクルが短くなることが知られている。また、デンドライト

状に析出したリチウムがセパレータを貫通して、正極に達し短絡する可能性もある。

【0004】このため正・負極用各材料を、それぞれリチウムイオンの担持体として機能する、酸化還元電位の異なる二種類の層間化合物で構成し、充放電過程における非水溶媒の出入を層間で行うようにするリチウムイオン二次電池が検討されている。この負極材料として、リチウムイオンを吸収・放出する能力を有し、リチウム金属の析出を防止し得る炭素材料を用いることが提案されている。炭素材料については黒鉛結晶性構造または乱層構造などの多種多様な構造、組織、形態のものが知られており、その構造等の相違により充放電時の作動電圧を初めとする電極性能が大きく異なる。その中でも、特に充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性とを示す黒鉛が有望視されている（特公昭62-23433号公報等）。

【0005】黒鉛材料は、結晶性黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定して形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面の層間に挿入されるので、高い放電容量が得られることが報告されている（電気化学および工業物理化学、61(2), 1383(1993)など）。リチウムの挿入量により種々の層構造を形成し、それらが共存する領域では平坦でかつリチウム金属に近い高い電位を示す（J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 9, 2490(1993)など）。

したがって、組電池にした場合には、高出力を得ることが可能となり、一般的に炭素負極材料の理論容量（限界値）は、最終的に黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物 LiC_6 が形成された場合の放電容量372mA h/gとされている。

【0006】一方、黒鉛を負極材料としたリチウムイオン二次電池は、黒鉛の結晶性が高くなるに伴い、初回の充電時に黒鉛表面で電解液の分解などの電池反応に関与しない副反応が起こりやすく、その後の充電-放電過程で電気量として取り出すことができない不可逆容量（=初回の充電容量-初回の放電容量）の増加が著しく、初回の放電時に数十から数百mAh/gレベルの放電容量ロスを示すという問題がある（J. Electrochem. Soc., Vol. 117 222(1970)など）。

【0007】上記電解液の分解などの副反応は、分解生成物が黒鉛（炭素）表面に堆積・成長し、電子が黒鉛表面から溶媒などに直接移動できない程度の厚さとなるまで継続する。また、溶媒分子とリチウムイオンとがコインターカレートして黒鉛表面層が剥げ落ち、新たに露出した黒鉛表面が電解液と反応することにより不可逆容量が大きくなつて初期充放電効率が低下することも報告されている（J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 2009(1990)）。

【0008】このような不可逆容量の増加（低い初期充放電効率）は、二次電池中への正極材の追加により補償することができるが、余分な正極材の添加は、エネルギー

一密度の減少という新たな問題を生じるため、避けることが望ましい。

【0009】上記のように黒鉛を負極炭素材料として用いたリチウムイオン二次電池では、高い放電容量と低い不可逆容量とは相反する要求であるが、これを解決するものとして、高結晶性黒鉛材料（核）の表面を低結晶性材料で被覆して多層構造とする方法も提案されている。大別すれば、（1）核となる高結晶性黒鉛材料の表面を、プロパン、ベンゼンなどの有機化合物の熱分解ガスを用いて低結晶性炭素で被覆するもの（特開平4-368778号公報、特開平5-275076号公報）、

【0010】（2）核となる高結晶性黒鉛材料に、ピッチなどの炭素材料を液相で被覆あるいは含浸した後、1000°C程度の温度で焼成して表層に炭素質物を形成するもの（特開平5-121066号公報、特開平5-217604号公報、特開平6-84516号公報、特開平11-54123号公報、特開2000-229924号公報）、（3）黒鉛結晶性材料あるいは生コークスなどの黒鉛前駆体を、酸化性雰囲気中気相または液相で300°C程度で酸化処理するもの（特開平10-326611号公報、特開平10-218615号公報）、（4）さらに（1）～（3）を組み合わせたもの（特開平10-214615号公報、特開平10-284080号公報）などである。

【0011】しかしながら、上記（1）、（4）の方法は、工業的生産の観点からは製造工程が煩雑でコストが高いという問題があり、また被覆厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという問題がある。また、上記（2）の方法は、1000°C程度で焼成した際に被覆黒鉛が強固に接着し、解碎時に被膜が剥離するなどして、表層の均質性や厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという問題がある。

【0012】上記（3）の方法においては、高い初期充放電効率を得るためにには、高度に酸化する必要があるが、これによって表層のみならず、結晶性黒鉛材料の内部（核）の結晶性をも低下させてしまい、放電容量の低下を引き起こす問題がある。

【0013】また、いずれの方法も近年の高容量化の要求に対しては放電容量が不足する。ここで、電池の放電容量は負極を構成する活物質（黒鉛）層の容積当たりの放電容量に大きく依存する。したがって、電池としての放電容量を高めるためには、活物質の単位重量当たりの放電容量（mA h/g）を高め、かつ活物質を高密度に充填する必要がある。高密度で負極を形成した場合に上記の被覆黒鉛粒子の場合は被膜が剥がれたりして、電解液と反応性の高い黒鉛表面が露出し、不可逆容量の増大を招くおそれがある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような状況に鑑み、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量が小さい）がともに得られる複合黒鉛質材料、およびその複合黒鉛質材料を、黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性良く製造する方法、ならびにその複合黒鉛質材料を用いるリチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、高結晶性黒鉛質芯材を含む黒鉛前駆体に、剪断力と圧縮力を同時に付加し得るメカノケミカル処理を施した後、黒鉛化することにより、非酸化性雰囲気で行われる黒鉛化（高温加熱）時の材料同士の融着を抑制し、かつ、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材の表面を、該芯材に比べて相対的に低結晶性の黒鉛質被覆材で被包するとともに、最外表面に低結晶性の表層を有し、該低結晶性の表層が芯材から剥離することがない複合黒鉛質材料を、効率良く製造する方法が得られることを見出した。

【0016】また、前記方法を適用して得られる複合黒鉛質材料は、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、さらに高い放電容量を発現することができ、天然黒鉛をそのまま使用した場合の不可逆容量増大の問題をも解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】さらに、高結晶性黒鉛質芯材として複数の鱗片状黒鉛を球状に造粒したものを含む複合黒鉛質材料は、複数の高結晶性の黒鉛質粒子がランダムな方向に配列された構造を有するため、高密度で負極を形成した場合の不可逆容量増大や、ハイレート特性、サイクル特性低下の問題をも解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】すなわち、本発明は、黒鉛質芯材（A）と、該黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛質被覆材（B）とからなる複層粒子および／または該複層粒子が集合して形成される複合粒子からなり、該複層粒子および複合粒子は外側表面に黒鉛質表層（C）を有し、（A）>（B）>（C）の順に結晶性が低いことを特徴とする複合黒鉛質材料を提供する。

【0019】前記黒鉛質芯材（A）が、鱗片状黒鉛からなる造粒物であると、好ましい。また、前記造粒物が、球状または橢円体状であることが好ましい。

【0020】さらに、前記黒鉛質芯材（A）が、炭素網面層の面間隔（d₀₀₂）が、0.3358 nm以下のものであると、好ましい。

【0021】さらにまた、前記黒鉛質被覆材（B）が、炭素網面層の面間隔（d₀₀₂）が0.3365 nm以下、結晶子のC軸方向の大きさ（Lc）が40 nm以上であり、ラマンスペクトルの1360 cm⁻¹のピーク強

度 (I_{1360}) と 1580 cm^{-1} のピーク強度 (I_{1580}) の強度比 (I_{1360} / I_{1580}) が 0.05 以上 0.30 未満であるものが好ましい。

【0022】また、本発明は、前記複合黒鉛質材料を製造する方法として、黒鉛前駆体と、該黒鉛前駆体よりも結晶性の高い黒鉛質芯材を混合し、メカノケミカル処理を施した後、黒鉛化する工程を有する、黒鉛質材料の製造方法を提供する。

【0023】さらに、本発明は、前記複合黒鉛質材料からなるリチウムイオン二次電池用負極材料、およびそのリチウムイオン二次電池用負極材料を用いるリチウムイオン二次電池を提供する。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の複合黒鉛質材料およびその製造方法、ならびにリチウムイオン二次電池用負極材料およびリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。本発明の複合黒鉛質材料は、黒鉛質芯材

(A) と、該黒鉛質芯材 (A) を被包する黒鉛質被覆材 (B) とからなる複層粒子および/または該複層粒子が集合して形成される複層粒子からなり、該複層粒子および複層粒子は外側表面に黒鉛質表層 (C) を有するものである。

【0025】本発明において、複層粒子は下記の (D-1)、(D-2) に示す形態のうち、いずれか 1 種であり、複層粒子は、下記の 3 つの形態 ((1)、(2)、(3)) のうち、いずれか 1 種または 2 種以上の組合せからなるものである。

(1) 1 個単独の黒鉛質芯材 (A) が黒鉛質被覆材 (B) で被包されてなる形態の複層粒子 (D-1) が複数集合して形成された複層粒子

(2) 2 個以上の黒鉛質芯材 (A) が黒鉛質被覆材 (B) で被覆された形態の複層粒子 (D-2) が集合して形成された複層粒子

(3) 前記複層粒子 (D-1) と (D-2) とが集合して形成された複層粒子

【0026】本発明において、黒鉛質芯材 (A) は、黒鉛質被覆材 (B) よりも高結晶性である。黒鉛質芯材 (A) としては、タール、ピッチを原料としたメソフェーズ焼成炭素 (バルクメソフェーズ)、メソフェーズ小球体、コーラス類 (生コーラス、グリーンコーラス、ピッヂコーラス、ニードルコーラス、石油コーラス等) などを黒鉛化したもの、人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛、黒鉛炭素繊維、黒鉛化カーボンブラック等が挙げられ、特に、高い放電容量を併せ持つ複合黒鉛質材料を得る観点から、天然黒鉛が好ましい。黒鉛質芯材 (A) の形状は、球状、橢円体状、鱗片状、塊状、板状、繊維状、粒状等の各種の形状を有するものが挙げられ、塊状の黒鉛を加工して形成してもよい。黒鉛質芯材 (A) は、その平均粒子径は $1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0027】特に、黒鉛質芯材 (A) としては、複数の鱗片状の黒鉛を、複合粒子内の空隙率が 50 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下にまで緻密に造粒されたものが好ましい。複合粒子内の空隙率が 50 体積%を超える場合には、含有させるための黒鉛前駆体原料または黒鉛前駆体の必要量が多くなって充分な放電容量が得られなくなったり、被覆後に粒子内に空隙が残存することにより高密度で負極を作製した場合に複合粒子が破壊されることがある。

【0028】黒鉛質芯材 (A) は黒鉛質被覆材 (B) により 1 個または複数個被包させれば充分であるが、好ましくは黒鉛質被覆材 (B) 100 質量部に対し 50 ~ 1000 質量部、さらに好ましくは 100 ~ 2000 質量部の割合とする。

【0029】また、黒鉛質被覆材 (B) は、黒鉛質芯材 (A) を被包して複層粒子を形成するものであるが、複層粒子が集合してなる複合粒子の内部を充填または空隙を形成して複層粒子の間を結合させるとともに、複合粒子の外側の全部または部分的に被覆するものであってもよい。さらに、複数の黒鉛質芯材 (A) が集合してなる空隙を有する造粒粒子の内部に、黒鉛質被覆材 (B) を充填または空隙を形成して黒鉛質芯材 (A) の間を結合させるとともに、該造粒粒子の外側の全部または部分的に被覆するものであってもよい。

【0030】さらに、本発明の黒鉛質材料において、複層粒子および複合粒子は外側表面に黒鉛質表層 (C) を有する。この黒鉛質表層 (C) は、前記黒鉛質被覆材 (B) の黒鉛化処理前 (黒鉛前駆体) にメカノケミカル処理 (圧縮力、剪断力を付与) することにより、結晶性が低下されたものでもよいし、あるいは融着した黒鉛質被覆材 (B) の黒鉛前駆体を解碎する際に解碎とメカノケミカル処理を同時に (連続的に) 行って得たものでもよい。この場合、黒鉛質表層 (C) は、相対的に黒鉛質被覆材 (B) よりも結晶性が低いとはいえ、黒鉛質被覆材 (B) と一体化された薄層を形成する。黒鉛質表層 (C) の厚みを明確に規定することはできないが、 $0.01 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みが好ましいと推定される。

【0031】本発明において、前記黒鉛質芯材 (A)、黒鉛質被覆材 (B) および黒鉛質表層 (C) は、結晶性が (A) > (B) > (C) の順に低いことが重要である。これにより、黒鉛質芯材 (A) に由来する高い放電容量を維持しつつ、黒鉛質表層 (C) が有する低い不可逆容量の特徴を両立することができ、かつ緻密に含有された黒鉛質被覆材 (B) の作用によって高密度で負極を形成した場合にも上記の優れた電池特性が発現されるのである。

【0032】本発明において、複合黒鉛質材料の表面 (黒鉛質表層 (C)) の結晶性は、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトルによって評価される。すなわち、黒鉛構造に基づく 9 種の格子振動のうち、網面内格

子振動に相当するE 2 g型振動に対応した1580 cm⁻¹近傍のラマンスペクトルと、主に表層での結晶欠陥、積層不整などの結晶構造の乱れを反映した1360 cm⁻¹近傍のラマンスペクトルを、514.5 nmの波長を持つアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析器（日本分光（株）製、NR1100）により測定する。それらのラマンスペクトルのピーク強度からその強度比（R = I₁₃₆₀ / I₁₅₈₀）を算出し、強度比が大きいものほど表面の結晶性が低いと評価する。強度比Rは、不可逆容量を小さくする観点から、R ≥ 0.05であるのが好ましい。R < 0.05の場合には不可逆容量が大きく、十分な電池特性が得られない。これは表層の結晶化が進みすぎて複合黒鉛質材料表面での電解液の分解反応が進行しやすくなるためと考えられる。また、Rは放電容量の低下を最小に抑える観点からR < 0.30であるのが好ましい。R ≥ 0.30の場合には結晶性が過度に低下したり、黒鉛質表層（C）の厚みが増大することにより放電容量の低下を生じることがある。

【0033】一方、複合黒鉛質材料の平均的な結晶性は、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔（d₀₀₂）および結晶子のC軸方向の大きさ（Lc）から判定することができる。すなわち、Cu Kα線をX線源、高純度シリコンを標準物質に使用して、黒鉛質材料に対し（002）回折ピークを測定し、そのピーク位置およびその半値幅より、それぞれd₀₀₂、Lcを算出する。算出方法は学振法に従うものであり、具体的な方法は「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）733～742頁などに記載されている。

【0034】本発明において、黒鉛構造の発達度合いの指標となるX線回折法によるd₀₀₂およびLcは、高い放電容量を発現させる複合黒鉛質材料が得られる点から、d₀₀₂ ≤ 0.3365 nm、Lc ≥ 40 nmであるのが好ましく、d₀₀₂ ≤ 0.3362 nm、Lc ≥ 50 nmであるのが特に好ましい。d₀₀₂ > 0.3365 nm、Lc < 40 nmの場合には、黒鉛構造の発達の程度が低いため、複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いたとき、リチウムのドープ量が小さく、高い放電容量を得ることができない場合がある。さらに、前記黒鉛質芯材（A）は、炭素網面層の面間隔（d₀₀₂）が、0.3358 nm以下のものであると、好ましい。

【0035】本発明の複合黒鉛質材料は、用途、電極の設計厚み、電池特性の調整等に応じて、その平均粒子径が適宜選択されるが、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する場合には、その平均粒子径が5～100 μmであることが好ましく、特に5～30 μmが好ましい。

【0036】本発明の複合黒鉛質材料は、黒鉛質芯材（A）として天然黒鉛に代表される鱗片状の黒鉛粒子の造粒物を用いた場合には、球状に近い形状をなすことが

できる。球状あるいは橢円体状の形状は、リチウムイオン二次電池負極用材料として、ハイレート特性やサイクル特性の向上に寄与するので好ましい。本発明の複合黒鉛質材料の平均アスペクト比は3以下が好ましく、特に2以下が好ましい。

【0037】また、この場合、複合黒鉛質材料が、緻密な粒子で形成され、高い嵩密度を発現することができる。嵩密度が高いと負極を高密度で製造する際の黒鉛質材料の破壊などの問題を軽減することができ有利である。嵩密度は0.5 g/cm³以上であることが好ましく、特に0.7 g/cm³以上が好ましい。さらに好ましくは1.0 g/cm³以上である。

【0038】本発明の複合黒鉛質材料の比表面積はリチウムイオン二次電池の特性や、負極合剤ペーストの性状などに合わせ、任意に設計することができる。ただし、BET比表面積で20 m²/gを超えるとリチウムイオン二次電池の安全性の低下を生じることがある。一般にBET比表面積で0.3～5 m²/gであることが好ましく、特に3 m²/g以下が好ましい。さらに好ましくは1 m²/g以下である。

【0039】本発明において、複合黒鉛質材料の製造は、前記形態を有する複合黒鉛質材料を製造できる方法であれば、いずれの方法を用いてもよく、特に制限されないが、特に、本発明では、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体をメカノケミカル処理した後、黒鉛化する方法（以下、「本発明の方法」という）を提供する。この方法によって、黒鉛質芯材（A）>黒鉛質被覆材（B）>黒鉛質表層（C）の順に低い結晶性を容易に得ることができる。また黒鉛質被覆材（B）と黒鉛質表層（C）の間に界面が存在しない、一体化された複合体を得ることができる。

【0040】本発明の方法において用いられる黒鉛前駆体は、軟化点（メトラー法）が約360℃以上の固体であり、ある程度黒鉛構造が成長しているものである。黒鉛構造の成長度合いを表す指標としては、黒鉛前駆体が含有する揮発分量が挙げられる。黒鉛前駆体の揮発分量は2.0質量%以上20質量%未満、好ましくは4～15質量%である。ここで、揮発分量は、JIS K2425の固定炭素法に準拠して下記の方法にしたがって測定される。

【0041】揮発分量の測定方法：試料（黒鉛前駆体）1 gを坩堝に量り取り、蓋をしないで430℃の電気炉で30分間加熱する。その後、二重坩堝とし、800℃の電気炉で30分間加熱して揮発分を除き、減量率を揮発分とする。

【0042】黒鉛構造の成長度合いを表す指標としてキノリン不溶分（QI）を目安とすることもできる。QIが100質量%に近づくほど黒鉛構造が成長していることを意味する。

【0043】ここで、QIは、JIS K2425に準

拠して、以下のような濾過法により測定される。

Q I 測定法：粉末材料（黒鉛前駆体）をキノリンに溶解させ、75°Cで30分間加熱した後、濾過器を用いて熱いうちに吸引濾過する。残分をキノリン、アセトンの順にそれぞれ濾液が無色になるまで洗浄した後、乾燥して質量を量り、キノリン不溶分を算出する。なお濾過助剤として珪藻土を用いる。濾過器はJIS R 3503に規定する壺型濾過器1G4を用いる。

【0044】揮発分量が多い、あるいはQ I が低い黒鉛前駆体は、黒鉛化条件下に溶融性を示す。したがって、このような黒鉛前駆体をそのまま黒鉛化処理した場合には、通常は形状が変化したり、材料同士の融着を起こす。特に、揮発分量が20質量%以上では、メカノケミカル処理を施しても、その後の熱処理によって黒鉛前駆体が再溶融し、表層のみの結晶構造を乱すことが困難となる。このような理由から、本発明に用いられる黒鉛前駆体は、揮発分量が20質量%未満、Q I が50質量%超であるのが好ましい。

【0045】一方、揮発分量が少ない、あるいはQ I が高い黒鉛前駆体は、上記のような溶融性を示さなくなる（不融化する）が、揮発分量が2.0質量%未満では、メカノケミカル処理によって表層の結晶構造を乱すことが困難となり、低結晶性表面の形成が不確実になる。したがって、本発明では、揮発分量が2.0質量%以上20質量%未満の黒鉛前駆体が好ましく用いられ、さらに好ましくは4～15質量%の黒鉛前駆体が用いられる。Q I によるときは、50質量%超100質量%未満の黒鉛前駆体が好ましく用いられ、さらに好ましくは80～99.5質量%の黒鉛前駆体が用いられる。

【0046】黒鉛前駆体は、上記のような揮発分を含有する固体状黒鉛材料であれば特に限定されないが、好ましくはタール、ピッチなどの石油系または石炭系重質油のうちの少なくとも1つを出発原料とし、芳香環の重結合反応を経て製造される黒鉛前駆体、例えば、メソフェーズ（バルクメソフェーズなど）を用いることができる。タールおよび／またはピッチを加熱すると、タールやピッチ中の芳香族成分が結合やスタッキングして、メソフェーズカーボン小球体と称される球状物が生成する。さらに加熱を続けると、メソフェーズカーボン小球体同士が合体して全域がメソフェーズとなったバルクメソフェーズが生成する。

【0047】熱処理は、減圧、常圧、加圧のいずれで行ってもよく、通常は300～1200°C、好ましくは350～600°Cの温度範囲で行われる。雰囲気は非酸化性であることが望ましいが、若干の酸化性雰囲気の下で熱処理することもできる。なお、熱処理は複数回行ってもよい。熱処理時間は特に限定されないが、0.5～100時間程度である。なお、重結合反応前のピッチの揮発分量は20～40質量%程度、Q I は0～20質量%程度である。

【0048】本発明の方法において、一個あるいは複数個の黒鉛質芯材（A）となる粒子を、黒鉛前駆体の中に介在させればよい。一例として、溶融状態にある黒鉛前駆体と黒鉛質芯材とを加熱下で剪断力を掛け混練し、互いに密着した混合黒鉛前駆体を得、これを粉碎して、所定の形状に調整する方法が挙げられる。

【0049】あるいは天然黒鉛などの黒鉛質芯材（A）に、溶融状態にある黒鉛前駆体を少量加え、造粒して所望の粒子形状に調整してもよい。黒鉛前駆体の溶液と黒鉛を混合し、加熱、減圧、スプレードライなどの方法を単独または組み合わせて、溶媒を除去してもよい。また、黒鉛前駆体の原料（例えば、石炭ピッチ）と黒鉛質芯材（A）を混練、造粒後、加熱して、芳香環の重結合反応をさせ黒鉛前駆体としてもよい。ピッチなどの黒鉛前駆体原料を用いる場合は、黒鉛前駆体原料を溶媒に溶解後、黒鉛質芯材（A）と混合した後、加熱、減圧、スプレードライなどの方法を単独または組み合わせて、溶媒を除去してもよい。

【0050】本発明の複合黒鉛質材料は、前記のとおり、球状もしくは楕円体状のものが好ましい。これらの形状を与える黒鉛質芯材（A）としては、球状もしくは楕円体状のものが好ましく、塊状の黒鉛を加工して形成してもよいが、複数の鱗片状の黒鉛を造粒して形成したものが、より好ましい。造粒方法としては、複数の鱗片状の黒鉛に乾式、湿式で機械的外力を付与する方法が挙げられる。機械的外力を付与するための装置としては、カウンタジェットミル（ホソカワミクロン（株）製）、カレントジェット（日清エンジニアリング（株）製）などの粉碎機、SARARA（川崎重工（株）製）、GRANUREX（フロイント産業（株）製）、アグロスター（ホソカワミクロン（株）製）、ニューグラマシン（（株）セイシン企業製）などの造粒機、加圧ニーダー、二本ロールなどの混練機、回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）などのせん断圧縮加工機を使用することができる。

【0051】造粒に際しては、バインダー成分を使用しても構わない。バインダー成分として上記の黒鉛前駆体あるいは黒鉛前駆体原料を用いることができる。バインダー成分は黒鉛化時に消失するものであってもよい。また黒鉛化によって黒鉛構造を形成しないものであっても本発明の効果を損なわない範囲において使用することができる。

【0052】また、黒鉛前駆体原料としてタールおよび／またはピッチなどの石油系および／または石炭系重質油を用いた場合は、さらに、親水性微粒子を含有することが好ましい。親水性微粒子の配合によって、後述する解碎工程が容易になり、被膜の剥離を抑制し、初期充放電効率のさらなる向上に寄与することが可能となる。

【0053】親水性微粒子は親油性であるタール／ピッチおよびこれらを加熱して生成するメソフェーズ等に対する密着性が低いものが好ましい。密着性を有する場合には、解碎性の改良効果が小さいものとなる。

【0054】親水性微粒子は焼成工程や熱処理工程（黒鉛化）の際に、炭素と反応するものであってもよく、また最終的に得られる黒鉛質粒子の中に残存するものであってもよいが、親水性微粒子およびその反応生成物が最終的に気化、分解し、黒鉛質粒子中に残存しないことが望ましい。

【0055】親水性微粒子は小さいものほど少ない配合量で本発明の効果を発現できる。親水性微粒子の好ましい平均直径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、大量の親水性微粒子を添加する必要があり、最終的に得られる黒鉛質粒子の電池特性の低下を招くことがある。

【0056】親水性微粒子の配合量は、得られる複合黒鉛質材料の黒鉛質被覆材（B）に対して $0.01\sim10$ 質量%の範囲、特に $0.05\sim3$ 質量%であるのが好ましい。 0.01 質量%未満の場合には、解碎性の改良効果が小さいものとなり、 10 質量%を超える場合には、最終的に得られる複合黒鉛質材料の電池特性の低下を招くことがある。

【0057】上記の好適条件を満足する親水性微粒子としては、気相無水シリカ、気相アルミナ、気相チタニアなどの気相法によって得られる金属酸化物、酸化処理したカーボンブラックなどの炭素質粒子、鉄黒、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、べんがら、鉛丹、亜鉛華、鉛白、硫酸鉛、リトポン、チタニア、酸化アンチモン、アルミナホワイト、グロスホワイト、サテン白、石膏などの顔料、カオリンクレー、ロウ石クレー、焼成クレー、含水珪酸アルミニウム合成品などの珪酸アルミニウム類、白亜、チョークなどの炭酸カルシウム類、ドロマイトイット粉末などのカルシウム・マグネシウム炭酸塩類、マグネサイト粉末、塩基性炭酸マグネシウムなどの炭酸マグネシウム類、ワラストナイト、含水珪酸カルシウム合成品などの珪酸カルシウム類、タルク、マイカなどの珪酸マグネシウム類、石英粉末、微粉珪酸、珪藻土、シリカ粉などの珪酸類、樹脂ビーズなどが例示される。

【0058】本発明において、親水性微粒子として、前記のものを1種単独で、あるいはこれらの複数種を混合して用いることもできる。なかでも、黒鉛前駆体原料や黒鉛前駆体などと反応しない、気相法によって得られる無水シリカ、チタニア、アルミナなどが特に好適である。

【0059】親水性微粒子を黒鉛前駆体原料に混合する方法は特に限定されないが、あらかじめ親水性微粒子を溶媒中に分散させ、溶融状態のタールおよび／またはピッチに該分散液を注入し、攪拌する方法が例示される。

溶媒として、ベンゼン、トルエン、キノリン、タール中油、タール重油などを用いることができる。

【0060】また、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体はその形状は特に限定されず、粒状、鱗片状、球状、針状、繊維状などで例示されるいざれでもよいが、球状もしくは橢円体状が好ましい。粉碎、分級などにより、所定の粒子形状に調整する際には、公知の各種方法を採用することができる。粉碎方式としては、例えば、ローラー式、衝撃式、摩擦式、圧縮式、臼式、動体衝突式、渦流（気流）式、剪断式、振動式などの各種市販粉碎機を使用することができる。

【0061】本発明の方法では、黒鉛化時に、溶融変形あるいは固体同士の融着などを生じないので、原料の固体状黒鉛前駆体の形状のままで複合黒鉛質材料が得られる。このため、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を所望する製品の形状で供すれば、黒鉛化後に所望形状に粉碎や成形する必要がなく工程が簡素化される。さらにはこれによって低結晶化した表面をそのまま保持処理できるので、本発明の効果をよりよく奏すことができる。

10 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0062】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

20 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0063】メカノケミカル処理は、複合黒鉛質材料の表面に介在する黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に掛けることができる装置であればよく、構造、種類は特に限定されない。例え、加圧ニーダー、二本ロールなどの混練機、回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所製）、メカノフェュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）などを使用するこ

30 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0064】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

30 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0065】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0066】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0067】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0068】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0069】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0070】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

【0071】<メカノケミカル処理>本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質芯材（A）と黒鉛前駆体に圧縮力と剪断力を同時に加える処理を言う。メカノケミカル処理により、高結晶性黒鉛からなる黒鉛質芯材（A）を被包する黒鉛前駆体の表面に、該黒鉛前駆体に対して相対的に低結晶性な黒鉛質表層（C）を有する多層構造の複合黒鉛質材料を得ることができる。剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌により得られる力より大きいが、これら機械的外力は、黒鉛前駆体の表面に加えられることが好ましく、黒鉛質芯材（A）の粒子骨格を実質的に破壊しないことが好ましい。黒鉛質芯材（A）の粒子骨格が過度に破壊されると、初期充放電効率の低下などが生じる傾向がある。具体的には、メカノケミカル処理の付加による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を 20% 以下に抑えることが好ましい。

40 例え、本発明の複合黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する際には、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体を球状、橢円体状あるいは粒状で供することが好ましい。この場合の好適な平均粒子径は $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、黒鉛質芯材（A）を含む黒鉛前駆体は必ずしも均一なものでなくともよく、中心部と表面部の揮発分量が異なっていてもよい。

とができる。

【0064】上記の装置の中でも回転速度差を利用して剪断力および圧縮力を同時に付加する装置が好ましく、例えば、図2(a)および(b)に模式的機構を示すホソカワミクロン(株)製メカノフュージョンシステムが好ましい。すなわち、図2(b)に示すように、回転ドラム11と、該回転ドラム11と回転速度の異なる内部部材(インナーピース)12と、黒鉛前駆体13の循環機構14と排出機構15を有する装置を用いて行うことができる。この装置において、図2(a)に示すように、回転ドラム11と内部部材12との間に供給された黒鉛前駆体13に遠心力を付加しながら、内部部材12により回転ドラム11との速度差に起因する圧縮力と剪断力を同時に繰り返し付加することによりメカノケミカル処理することができる。

【0065】また、例えば、図3に模式的機構を示す(株)奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムを用いることもできる。すなわち、固定ドラム21、高速回転するローター22、黒鉛前駆体23の循環機構24と排出機構25、ブレード26、ステーター27およびジャケット28を有する装置を用い、黒鉛前駆体23を、固定ドラム21とローター22との間に供給し、固定ドラム21とローター22との速度差に起因する圧縮力と剪断力を黒鉛前駆体23に付加する装置を用いてメカノケミカル処理をしてもよい。

【0066】メカノケミカル処理の条件は、使用する装置によっても異なり一概には言えないが、処理による複合黒鉛質材料の平均粒子径の低下率を20%以下に抑えるように設定するのが好ましい。例えば、回転ドラムと内部部材を備えた装置(図2)を用いる場合には、回転ドラムと内部部材との周速度差:5~50m/s、両者間の距離1~100mm、処理時間5~60分の条件下で行うことが好ましい。また固定ドラム-高速回転ローターを備える装置(図3)の場合には、固定ドラムとローターとの周速度差10~100m/s、処理時間30秒~5分の条件下で行うことが好ましい。

【0067】また、メカノケミカル処理の処理前、処理の途中、処理後のいずれかにおいて、本発明の効果を損なわない範囲において、公知の導電性材料、イオン伝導性材料、界面活性剤、金属化合物、結合剤などの各種添加剤を併用することもできる。

【0068】<高温加熱(黒鉛化)>メカノケミカル処理を施した複合黒鉛質材料は、所定の形状に調整された後、坩堝などの容器を用いて、非酸化性雰囲気下で高温加熱され、黒鉛化される。加熱温度は、特に制限されるものではないが、黒鉛化度を上げる観点から高いほど好ましい。具体的には、1300℃超が好ましく、より好ましくは1500℃以上である。上限は、装置の耐熱性や黒鉛の昇華を防ぐ観点から3200℃程度であり、好ましくは2800~3000℃である。このような高温

に0.5~50h、好ましくは2~20h加熱することにより、リチウムイオン二次電池負極用材料などとして好適に用いることができる、層状構造が十分発達した高度の黒鉛化度を有する黒鉛質材料を得ることができる。

【0069】本発明の複合黒鉛質材料の製造方法により、X線広角回折法における d_{002} および L_c を変化させることなく、ラマン分光法におけるR値を大きくすることが可能になった。得られた複合黒鉛質材料は、高結晶性の核と、相対的に低結晶性の表面(黒鉛質表層

(C))を有し、該表面は、高結晶性の核と密着、一体化しており表面剥離が極めて起きにくく、また複合黒鉛質材料の表面が相対的に低結晶性で乱れた構造であるため、高い充放電容量が得られ、かつ初期充放電サイクルにおける不可逆容量が小さい(初期充放電効率が高い)のである。すなわち、複合黒鉛質材料の表面部分が乱れた構造であるため、高い放電容量を保持したまま不可逆容量を小さくすることができるので、リチウムイオン二次電池の負極材料として極めて有用である。

【0070】本発明の複合黒鉛質材料のR値は、従来技術のR値に比べると小さい値を示すが、優れた不可逆容量低減効果を有する。黒鉛質被覆材(B)、黒鉛質表層(C)の結晶性を大きく低下させることなく、不可逆容量の低減を達成したものであり、それゆえに高い放電容量を保持することができる。

【0071】本発明の複合黒鉛質材料は、その特徴を活かして負極以外の用途、例えば、燃料電池セパレータ用の導電材や耐火物黒鉛などにも転用することができるが、特に上記したリチウムイオン二次電池の負極材料として好適である。以下、本発明の複合黒鉛質材料を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池負極、さらにはリチウムイオン二次電池について説明する。

【0072】<リチウムイオン二次電池>リチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とし、正・負極はそれぞれリチウムイオンの担持体からなり、充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われ、本質的に、充電時にはリチウムイオンが負極中にドープされ、放電時には負極から脱ドープする電池機構を有する。本発明のリチウムイオン二次電池は、負極材料として本発明の複合黒鉛質材料を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なリチウムイオン二次電池の要素に準じる。

【0073】<負極>本発明の複合黒鉛質材料からなる負極の製造は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、複合黒鉛質材料の性能を充分に引き出し、かつ粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができるものであれば何ら制限されない。

【0074】負極製造時には、複合黒鉛質材料に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を

有するものを用いるのが望ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンラバー、さらにはカルボキシメチルセルロースなどが用いられる。これらを併用することもできる。結合剤は、通常、負極合剤の全量中1～20質量%程度の量で用いるのが好ましい。

【0075】負極合剤層は、具体的には、分級等によって適当な粒径に調整した複合黒鉛質材料を、結合剤と混合することによって負極合剤を調製し、この負極合剤を、通常、集電体の片面もしくは両面に塗布することで形成することができる。この際、通常の溶媒を用いることができ、負極合剤を溶媒中に分散させてペースト状とした後、集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着された負極を得ることができる。ペーストは、翼式ホモミキサーにて300～3000rpm程度で攪拌することにより調製することができる。

【0076】また、例えば、本発明の複合黒鉛質材料と、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末を、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合、混練した後、塗布して負極合剤層を形成することもできる。さらに、本発明の複合黒鉛質材料と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤を、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒と混合してスラリーとした後、塗布して負極合剤層を形成することもできる。

【0077】本発明の複合黒鉛質材料と結合剤の混合物からなる負極合剤を集電体に塗布する際の塗布厚は10～300μmとするのが適当である。

【0078】また、負極合剤層を、複合黒鉛質材料と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成形して形成することもできる。

【0079】負極合剤層を形成した後、プレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

【0080】本発明のリチウムイオン二次電池において、負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスピンドメタル等の網状のもの等が用いられる。集電材としては、例えば、銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20μm程度が好適である。

【0081】<正極>正極の材料（正極活物質）としては、充分量のリチウムをドープ／脱ドープし得るものを選択するのが好ましい。そのような正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物（V₂O₅、V₆O₁₃、V₂O₃、V₃O₈など）およびそれらのリチウム含有化合物、一般式：M_xM_{0.6}S_{8-y}（式中Xは0≤X≤4、Yは0≤Y≤1の範囲の数値であり、Mは遷移金属などの金属を表す）で表されるシェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

【0082】上記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、式：LiM_{(1-p)M(2)P}O₂（式中Pは0≤P≤1の範囲の数値であり、M（1）、M（2）は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。）あるいは式：LiM_{(1-q)M(2)Q}O₄（式中Qは0≤Q≤1の範囲の数値であり、M（1）、M（2）は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。）で表される化合物である。

【0083】上記式において、Mで表される遷移金属元素としては、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどが挙げられ、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alである。

【0084】リチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、LiCoO₂、式：Li_pNi_{1-p}M_{1-q}O₂（MはNiを除く上記遷移金属元素、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種、0.05≤P、0.5≤Q≤1.0である。）で示されるリチウム複合酸化物、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄などが挙げられる。

【0085】上記のリチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、Li、遷移金属の酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得ることができる。なお、出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。本発明では、正極活性物質は、上記化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。例えば、正極中に、炭酸リチウム等の炭素塩を添加することもできる。

【0086】このような正極材料によって正極を形成するには、例えば、正極材料と結合剤および電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電体の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。結合剤としては、負極の製造について例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としては、例えば、炭素材料、黒鉛やカーボンブラックが用いられる。

【0087】集電体の形状は特に限定されず、箔状、あるいはメッシュ、エキスピンドメタル等の網状等のものが用いられる。例えば、集電体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。その厚さとしては、10～40μmのものが好適である。

【0088】また正極の場合も負極と同様に、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペー

スト状の正極合剤を集電体に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成してもよく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行っても構わない。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電体に接着される。

【0089】本発明において、以上のような負極および正極を形成するに際しては、従来公知の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用することができる。

【0090】<電解質>本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる電解質は、通常の非水電解液に使用されている電解質塩を用いることができる。例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃CH₂OSO₂)₂、LiN(CF₃CF₂OSO₂)₂、LiN(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂、LiN((CF₃)₂CHOSO₂)₂、LiB[C₆H₅(CF₃)₂]₄、LiAlCl₄、LiSiF₆などのリチウム塩などを用いることができる。特に、LiPF₆、LiBF₄が酸化安定性の点から好ましく用いられる。非水電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5mol/Lが好ましく、0.5～3.0mol/Lがより好ましい。

【0091】上記非水電解質は、液系の非水電解液としてもよいし、固体電解質あるいはゲル電解質等、高分子電解質としてもよい。前者の場合、非水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン電池として構成され、後者の場合、非水電解質電池は、高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

【0092】液系の非水電解質液とする場合には、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-または1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、ジメチルサルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

【0093】非水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質等の高分子電解質とする場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化されたマトリクス高分子を含む。このマトリクス高分子としては、ポリエチレンオキサイド

やその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレート系、ポリアクリレート系、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子等を単独、もしくは混合して用いることができる。これらの中で、酸化還元安定性の観点等から、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0094】これらの高分子固体電解質、高分子ゲル電解質に含有される可塑剤を構成する電解質塩や非水溶媒としては、前述のものがいずれも使用可能である。ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5mol/Lが好ましく、0.5～2.0mol/Lがより好ましい。

【0095】このような固体電解質の製造方法としては特に制限はないが、例えば、マトリックスを形成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融する方法、適当な有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒を溶解させた後、有機溶剤を蒸発させる方法、並びに高分子電解質の原料となる重合性モノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、その混合物に紫外線、電子線または分子線などを照射して重合させ高分子電解質を製造する方法等が挙げられる。

【0096】また、前記固体電解質中の溶媒の割合は、10～90質量%が好ましく、さらに好ましくは、30～80質量%である。10～90質量%であると、導電率が高く、かつ機械的強度が高い固体電解質の成膜が容易である。

【0097】本発明のリチウムイオン二次電池は、セパレーターを有していてもよい。セパレーターは、特に限定されるものではないが、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂製微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

【0098】本発明のリチウムイオン二次電池においては、初期充放電効率が改善したことから、ゲル電解質を用いることが可能である。ゲル電解質二次電池は、黒鉛質材料を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、例えば、負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なお、これに加えてさらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしてもよい。このような黒鉛質材料を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛質材料粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものを用いた場合でも、不可逆容量が小さく抑えられる。したがって、大きな放電容量が得られるとともに高い初期充放電効率が得られる。

【0099】さらに、本発明のリチウムイオン二次電池の構造は任意であり、その形状、形態について特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るために、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感じて電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

【0100】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また以下の実施例および比較例では、得られた複合黒鉛質材料を用いて、下記の方法にしたがって、図1に示す構造の評価用のボタン型二次電池を作製して、充放電試験を行い、電池特性を評価した。

【0101】<負極合剤ペーストの調製>複合黒鉛質材料90質量%に対して、結合剤としてポリフッ化ビニリデンを10質量%の割合で、N-メチルピロリドンを溶剤に用いて混合し、ホモミキサーを用いて2000rpmで30分間攪拌し、有機溶剤系負極合剤ペーストを調製した。

【0102】<作用電極（負極）の製造>上記の負極合剤ペーストを銅箔（集電材）上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中で90℃に加熱して溶剤を揮発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに銅箔と一緒に直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで、銅箔からなる集電体7bに密着した負極合剤層からなる作用電極（負極）2を製造した。

【0103】<対極の製造>リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径15.5mmの円柱上に打ち抜いて、ニッケルネットからなる集電体（7a）と、該集電体に密着したリチウム金属箔からなる対極4（正極）を製造した。

【0104】<電解質>プロピレンカーボネート1001%、エチレンカーボネート50.01%およびジエチルカーボネート40.01%の割合の混合溶媒に、LiClO₄を1mol/dm³となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体に含浸させ、電解質液が含浸されたセパレータ5を製造した。

【0105】<評価用電池の製造>評価用電池として、図1に示すとおり、外装カップ1と外装缶3とは、その周縁部において絶縁ガスケット6を介してかしめられた密閉構造を有し、その内部に、外装缶3の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体7a、リチウム箔によりなる円盤状の対極4、電解質溶液が含浸されたセパレータ5、負極合剤からなる円盤状の作用電極（負極）2および銅箔からなる集電体7bが積層された構造を有す

るボタン型二次電池を製造した。

【0106】評価用電池は、電解質溶液を含浸させたセパレータ5を、集電体7bに密着した作用電極2と、集電体7aに密着した対極4との間に挟んで積層した後、作用電極2を外装カップ1内に、対極4を外装缶3内に収容して、外装カップ1と外装缶3とを合わせ、外装カップ1と外装缶3との周縁部を絶縁ガスケット6を介してかしめ密閉して製造した。この評価用電池は、実電池において負極用活物質として使用可能な黒鉛質材料を含有する作用電極（負極）2と、リチウム金属箔からなる対極4とから構成される電池である。

【0107】以上のようにして製造された評価用電池について、25℃の温度で下記の充放電試験を行った。

<充放電試験> 0.9mAの電流値で回路電圧が0mVに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が0mVに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が20μAになるまで充電を続けた後、120分間休止した。次に0.9mAの電流値で、回路電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行った。この第1サイクルにおける通電量から充電容量と放電容量を求め、次式から初期充放電効率を計算した。

$$\text{初期充放電効率 (\%)} = (\text{第1サイクルの放電容量} / \text{第1サイクルの充電容量}) \times 100$$

なおこの試験では、リチウムイオンを複合黒鉛質材料中にドープする過程を充電、複合黒鉛質材料から脱ドープする過程を放電とした。

【0108】測定された複合黒鉛質材料粉末1g当たりの放電容量(mAh/g)と初期充放電効率(%)の値(電池特性)を表1に示す。表1に示されるように、作用電極(実電池の負極に相当)に本発明の複合黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池は高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率(すなわち小さな不可逆容量)を有する。

【0109】次いで、第2サイクルとして、第1サイクルと同様にして充電した後、18mAの電流値で、回路電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける放電容量と第2サイクルにおける放電容量から、次式に従ってハイレート特性(急速放電効率)を評価した。

$$\text{急速放電効率 (\%)} = (\text{第2サイクルの放電容量} / \text{第1サイクルの放電容量}) \times 100$$

【0110】また、これらの評価試験とは別に第1サイクルと同一の条件で10回充放電を繰り返し、次式に従ってサイクル特性を評価した。

$$\text{サイクル特性 (\%)} = (\text{第10サイクルの放電容量} / \text{第1サイクルの放電容量}) \times 100$$

【0111】これらの試験を負極の電極密度が1.6g/cm³の場合と1.8g/cm³の場合のそれぞれの評価用電池について行った。

【0112】(実施例1)

＜複合黒鉛質材料の調製＞揮発分を約40質量%含有するコールタールピッチ（川崎製鉄（株）製、PK-QL）80質量部に対して、天然黒鉛（マダカスカル産、平均粒子径5μm）50質量部の割合で、加熱ニーダーを用いて、コールタールピッチの溶融下に混練した。

【0113】得られた複合体を粗粉碎した後、非酸化性雰囲気中で熱処理し、コールタールピッチ分を重縮合反応させ、下記特性を有する黒鉛含有黒鉛前駆体を得た。

揮発分量： 4.2質量%

QI（キノリン不溶分量）： 96質量%

軟化点（メトリー法）： 445°C

なお、得られた黒鉛含有黒鉛前駆体には、コールタールピッチの熱処理品が50質量部、天然黒鉛が50質量部の割合で含まれていた。

【0114】この黒鉛前駆体を渦流式粉碎機を用いて粉碎し、平均粒子径20μmの塊状粒子に調製した。この塊状粒子を図2(a)および(b)に構造を示すメカノケミカル処理装置（ホソカワミクロン（株）製、メカノフェュージョンシステム）内に投入し、メカノケミカル処理を行った。このとき、回転ドラムの周速度20m/s、処理時間10分間、回転ドラムと内部部材の距離5mmの条件下で、圧縮力、剪断力を繰り返し付加した。メカノケミカル処理後の黒鉛含有黒鉛前駆体の平均粒子径は19μmであった。

【0115】ついで、メカノケミカル処理した黒鉛含有黒鉛前駆体を黒鉛坩堝に充填し、坩堝の周囲にコードスプリーズを充填して3000°Cで5時間加熱して黒鉛化して複合黒鉛質材料を得た。得られた複合黒鉛質材料に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。次に、得られた複合黒鉛質材料を用いて評価用電池を製造し、電池特性を評価した。黒鉛化度ならびに測定された複合黒鉛質粒子1g当たりの放電容量(mAh/g)、初期充放電効率(%)、急速放電効率(%)、およびサイクル特性(%)の値を表1に示す。

【0116】表1に示されるように、実施例1で得られた複合黒鉛質材料（本発明例）は、比較例1よりも高い放電容量を示し、かつ初期充放電効率も著しく高い（不可逆容量が小さい）。また、黒鉛の表面が選択的に低結晶化されているのがわかる。

【0117】（実施例2）

＜黒鉛造粒物の調製＞平均粒子径30μmおよび揮発分0.7%の鱗片状の高結晶性天然黒鉛粒子（中国産）を、図3に示すメカノケミカル処理装置（（株）奈良機械製作所製、ハイブリダイゼーションシステム）を用いて、せん断圧縮加工処理を施した。すなわち、ローターの周速度60m/sで処理時間3分の条件で処理することにより、該装置内に投入された天然黒鉛粒子に、主として衝撃力、圧縮力、せん断力を繰り返し付加した。その結果、天然黒鉛粒子が造粒し、緻密な球状～楕円体状の黒鉛造粒物が形成された。得られた

黒鉛造粒物は、平均粒子径が20μm、アスペクト比が1.8、X線広角回折法による結晶性が $d_{002} = 0.3355\text{nm}$ 、 $L_c = 86\text{nm}$ であった。

【0118】また、得られた黒鉛質粒子の断面を研磨し、走査型電子顕微鏡を用いて粒子内の空隙率（面積率）を測定したところ、約15体積%であった。

【0119】＜複合黒鉛前駆体の製造＞揮発分を約40質量%含有するコールタールピッチ（川崎製鉄（株）製、PK-QL）42質量部にタール中油58質量部の割合で混合し、コールタールピッチ溶液を100質量部準備した。攪拌機内に該コールタールピッチ溶液100質量部と黒鉛造粒物100質量部の割合で投入し、150°Cで30分、機内圧力50mmHgで浸漬、攪拌するとともに、溶媒であるタール中油を除去した。

【0120】得られた被覆黒鉛を鋼鉄製容器に充填した。揮発ガスの燃焼処理装置を具備した焼成炉において、不活性ガス流通下に前記混合物を450°Cで20時間焼成した。焼成品は黒鉛前駆体がわずかに融着した状態であった。

【0121】また、比較用にコールタールピッチ溶液を単独で同時に焼成処理したところ、焼成前100質量部に対し、焼成後に25質量部であったことから、黒鉛前駆体の量は、黒鉛前駆体：黒鉛造粒物=20:80と計算された。焼成品の揮発分量は1.8質量%であり、前駆体部分は約6.2(0.7×0.8+x×0.2=1.8)質量%と計算される。これに対し、比較用のコールタールピッチ溶液の単独焼成品の揮発分量は6.0質量%であり、概ね比率の計算値が正しいことが支持された。

【0122】焼成品を衝撃式粉碎機で解碎した。解碎して得られた黒鉛前駆体は、平均粒子径が22μm、アスペクト比が1.7であった。

【0123】＜メカノケミカル処理＞次いで、黒鉛前駆体を図3(a)(b)に示すメカノケミカル処理装置（ホソカワミクロン（株）製、メカノフェュージョンシステム）内に投入し、メカノケミカル処理を行った。すなわち、回転ドラムの周速度20m/s、処理時間30分間、回転ドラムと内部部材の距離5mmの条件下で、圧縮力、せん断力を繰り返し付加した。メカノケミカル処理後の黒鉛前駆体の平均粒子径は22μm、アスペクト比は1.7であった。

【0124】＜複合黒鉛質材料の製造＞次いで、メカノケミカル処理した黒鉛前駆体を黒鉛るつぼに充填し、るつぼの周囲にコードスプリーズを充填して3000°Cで5時間加熱して黒鉛化し、複合黒鉛質材料を得た。得られた複合黒鉛質材料に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。得られた複合黒鉛質材料の平均粒子径は22μm、アスペクト比は1.7、比表面積は0.5m²/g、嵩密度は1.02g/cm³であった。X線広角回折法による結晶性は $d_{002} = 0.335$

7 nm 、 $L_c = 88 \text{ nm}$ 、ラマン分光法による R 値は 0.08 であった。図4に、製造した複合黒鉛質材料の走査型電子顕微鏡写真を示す。この複合黒鉛質材料を用いて評価用電池の作用電極（負極）を製造し、電池特性を評価した。結果を表1に示す。

【0125】（実施例3～5）実施例2で用いたコールターレピッチ溶液100質量部の中に、予め気相無水シリカ微粉（「AEROSIL 300」、日本アエロジル（株）製、平均粒子径 7 nm ）を0.5質量部添加して黒鉛前駆体の揮発分量を変化させて用いた以外は、実施例1と同様にして複合黒鉛質材料を製造した。焼成後の解碎工程において、粉碎機の負荷が軽減し、解碎が容易であった。得られた複合黒鉛質材料について各種評価を行い、結晶性および電池特性の結果を表1に示す。

【0126】表1に示されるように、実施例2～5の複合黒鉛質材料を用いた評価用電池は、黒鉛の理論容量（ 372 mAh/g ）に近い高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率（すなわち小さな不可逆容量）を有する。特に黒鉛前駆体の中に気相無水シリカ微粉を添加した実施例3～5の初期充放電効率が高い。融着した黒鉛前駆体の解碎が容易となり黒鉛前駆体被膜の剥離が抑えられた効果と考えられる。さらに、急速放電効率やサイクル特性にも優れる。特に、電極密度を高く設定した場合においても、優れた急速放電効率とサイクル特性を有する。

【0127】（比較例1）実施例1と同じ黒鉛前駆体の粉碎品に、メカノケミカル処理を施さなかった以外は実施例1と同様にして黒鉛質材料を製造した。黒鉛化後の黒鉛質材料は融着し、粉碎形状を保持できなかった。そこで、融着した黒鉛質材料を再度、同様に粉碎して平均粒子径 $19 \mu\text{m}$ に調整し、さらにそれを用いて評価用電池を作製した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を表1に示す。

【0128】表1に示されるように、メカノケミカル処理を施さないで製造された黒鉛質材料の例である比較例1では、初期充放電効率が著しく小さい（不可逆容量が著しく大きい）。なお、実施例1は比較例1に比べ、 R 値が大きく、黒鉛質材料の表面が選択的に低結晶化されているのがわかる。

【0129】（比較例2）実施例1と同じ黒鉛前駆体の粉碎品に、メカノケミカル処理を施さなかった以外は実施例1と同様にして黒鉛質材料を製造し、評価用電池を製造した。黒鉛化後の黒鉛質材料はわずかに融着し、粉碎形状を保持できなかった。そこで、融着した黒鉛質材料を再度、同様に粉碎して平均粒子径 $19 \mu\text{m}$ に調整し、それを用いて評価用電池を作製した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を表1に示す。

【0130】表1に示されるように、本発明の特徴であるメカノケミカル処理を施さない比較例2では、黒鉛表面が低結晶化されておらず、初期充放電効率が著しく小さい（不可逆容量が著しく大きい）。

【0131】（比較例3）実施例1において、メカノケミカル処理を施した黒鉛前駆体を、 3000°C ではなく、 1300°C で、5時間加熱し、非黒鉛質中に天然黒鉛が内包されている非黒鉛質材料を製造した。得られた材料には融着が認められず、粉碎形状が保持されていた。これを用いて、実施例1と同様にして、評価用電池を作製した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を表1に示す。

【0132】表1に示されるように、黒鉛化処理を施さない比較例3の場合には、材料の結晶性が低く、放電容量が著しく低い。

【0133】（比較例4）実質的に揮発分を含まない天然黒鉛（マダガスカル産、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $2 \mu\text{m}$ ）を、実施例1と同様にメカノケミカル処理した。メカノケミカル処理後の黒鉛に、融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。その平均粒子径は $9 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $2 \mu\text{m}$ であった。ついで、この天然黒鉛を用いて、実施例1と同様に評価用電池を作製し、電池特性を評価した。黒鉛化度および電池特性を表1に示す。表1に示されるように、黒鉛質被覆材を有しない比較例4の場合には、メカノケミカル処理を施しても初期充放電効率が小さい（不可逆容量が大きい）。また、急速放電効率やサイクル特性も劣る。電極密度を高めると黒鉛粒子が配向し、さらにこれらの特性が低下する。

【0134】（比較例5）実質的に揮発分を含まない天然黒鉛（マダガスカル産、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $2 \mu\text{m}$ ）を用いて、実施例1と同様に評価用電池を作製し、電池特性を評価した。黒鉛化度および電池特性を表1に示す。表1に示されるように、天然黒鉛を単独で用いた比較例5の場合には、放電容量は高いものの、初期充放電効率、急速放電効率、サイクル特性が低い。電極密度を高めると、これらの特性の低下が顕著である。

【0135】（比較例6）実施例2と同じ黒鉛前駆体の粉碎品に、メカノケミカル処理を施さなかった以外は、実施例2と同様にして黒鉛質材料を製造した。黒鉛化度および電池特性を評価した結果を表1に示す。表1に示されるように、メカノケミカル処理を施さないで製造された黒鉛質材料の例である比較例6では、初期充放電効率が小さい（不可逆容量が大きい）。なお、実施例2は、比較例6に比べ R 値が大きく、黒鉛質材料の表面が選択的に低結晶化されているのがわかる。

【0136】

【表1】

表 1 (その1)

	黒鉛前駆体原料	添加成分				黒鉛前駆体の性状		メカノケミカル処理	備考		
		黒鉛		親水性微粒子		揮発分量 (%)	Q I (%)				
		形状	含有量 (%)	種類	含有量 (%)						
実施例1	コールタールビッチ	リン片状	5.0	なし	0	4.2	9.6	あり			
実施例2	コールタールビッチ	造粒物	8.0	なし	0	6.2	9.5	あり			
実施例3	コールタールビッチ	造粒物	8.0	気相シリカ	0.5	3.8	9.8	あり			
実施例4	コールタールビッチ	造粒物	8.0	気相シリカ	0.5	6.2	9.5	あり			
実施例5	コールタールビッチ	造粒物	8.0	気相シリカ	0.5	8.4	9.2	あり			
比較例1	コールタールビッチ	なし	0	なし	0	6.0	9.6	なし	1)		
比較例2	コールタールビッチ	リン片状	5.0	なし	0	4.2	9.6	なし	1)		
比較例3	コールタールビッチ	リン片状	5.0	なし	0	4.2	9.6	あり	2)		
比較例4	なし	リン片状	10.0	なし	0	0	10.0	あり	3)		
比較例5	なし	リン片状	10.0	なし	0	0	10.0	なし	3)		
比較例6	コールタールビッチ	造粒物	8.0	なし	0	6.2	9.5	なし	1)		

1) 黒鉛化後に粒子が融着したため、再粉碎したもの。 *含有量：黒鉛質材料中に含まれる量に換算した値

2) 黒鉛化温度が1300°C

3) 黒鉛前駆体の代わりに天然黒鉛を使用。

【0137】

* * 【表2】

表1 (その2)

	黒鉛質材料の特性		電池特性								備考	
	X線広角回折 (nm)		ラマン 分光R値	電極密度：1.6 g/cm³				電極密度：1.8 g/cm³				
	d ₀₀₂	Lc		放電容量 (mAh/g)	初期充放電 効率 (%)	急速放電 効率 (%)	サイクル特 性 (%)	放電容量 (mAh/g)	初期充放電 効率 (%)	急速放電 効率 (%)	サイクル特 性 (%)	
実施例1	0.3358	6.5	0.12	365	9.4	8.8	9.3	364	9.2	8.5	9.0	
実施例2	0.3357	8.8	0.08	367	9.4	9.1	9.4	366	9.3	9.0	9.3	
実施例3	0.3357	8.9	0.06	368	9.5	9.0	9.4	367	9.5	9.0	9.2	
実施例4	0.3357	8.5	0.09	366	9.6	9.3	9.5	366	9.5	9.2	9.3	
実施例5	0.3358	7.6	0.13	364	9.5	9.0	9.4	364	9.4	8.8	9.0	
比較例1	0.3360	7.5	0.03	359	8.0	8.0	8.8	359	7.8	7.1	8.4	1)
比較例2	0.3358	6.5	0.04	365	7.9	8.5	8.9	364	7.6	7.3	8.5	1)
比較例3	0.3367	3.8	0.32	305	9.5	8.3	9.0	302	8.4	7.8	8.7	2)
比較例4	0.3356	5.3	0.02	369	7.8	6.5	7.5	368	7.3	5.2	5.8	3)
比較例5	0.3356	5.3	0.02	370	7.2	5.8	7.3	369	6.5	4.7	5.4	3)
比較例6	0.3357	8.9	0.04	367	8.5	8.6	8.9	366	8.3	8.1	8.5	1)

1) 黒鉛化後に粒子が融着したため、再粉碎したもの。 *含有量：黒鉛質材料中に含まれる量に換算した値

2) 黒鉛化温度が1300°C

3) 黒鉛前駆体の代わりに天然黒鉛を使用。

【0138】

【発明の効果】本発明の複合黒鉛質材料は、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量が小さい）を得ることができる。また、本発明の方法によれば、前記複合黒鉛質材料を、黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性良く製造することができる。さらに、本発明の複合黒鉛質材料を用いるリチウムイオン二次電池用負極

材、およびリチウムイオン二次電池は、高い放電容量を維持したまま、不可逆容量を低減することが可能であり、さらに、初期充放電効率を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例および比較例で用いた評価用電池の構造を説明する模式断面図である。

50 【図2】 (a) は本発明で用いるメカノケミカル処理

装置の作用機構を説明する図であり、(b)は該装置の構成を示す概略図である。

【図3】 本発明で用いる他のメカノケミカル処理装置の概略図である。

【図4】 実施例2によって製造された複合黒鉛質材料の走査型電子顕微鏡写真である。

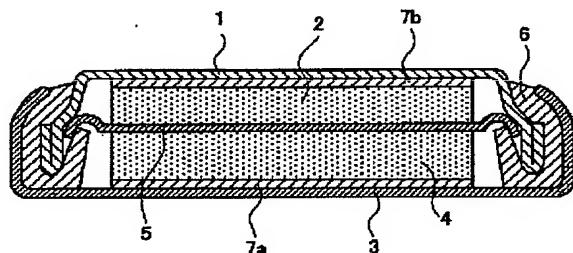
【符号の説明】

- 1 外装カップ
- 2 作用電極
- 3 外装缶
- 4 対極
- 5 セパレータ
- 6 絶縁ガスケット
- 7a, 7b 集電体

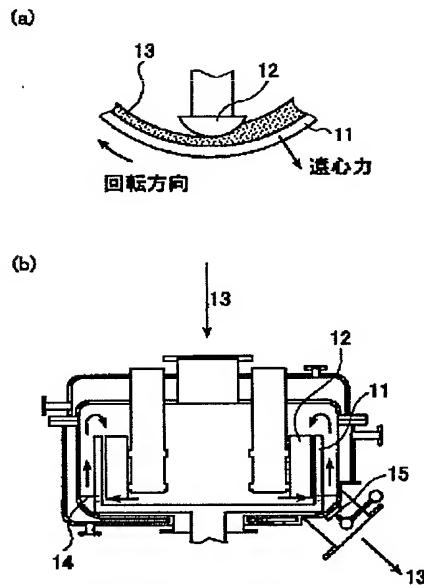
- * 1 1 回転ドラム
- 1 2 内部部材 (インナーピース)
- 1 3 黒鉛前駆体
- 1 4 循環機構
- 1 5 排出機構
- 2 1 固定ドラム
- 2 2 ローター
- 2 3 黒鉛前駆体
- 2 4 循環機構
- 10 2 5 排出機構
- 2 6 ブレード
- 2 7 ステーター
- 2 8 ジャケット

*

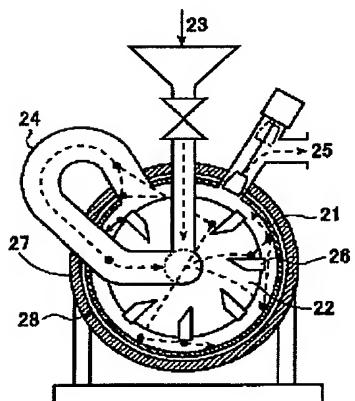
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 羽多野 仁美
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 則夫
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 北川 淳一
東京都千代田区九段北四丁目1番3号 ア
ドケムコ株式会社内

(72) 発明者 田林 一晃
東京都千代田区九段北四丁目1番3号 ア
ドケムコ株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA02 AA19 AB02 AC15A
AC15B AC16A AC16B AD15
AD23 AD25 BA02 BB11 BC02
5H029 AJ02 AJ03 AJ14 AK02 AK03
AK05 AK08 AL06 AL07 AL18
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ03 CJ02 CJ08 CJ22 DJ17
HJ00 HJ13
5H050 AA02 AA08 AA19 BA17 CA02
CA07 CA08 CA09 CA11 CA16
CA29 CB07 CB08 FA18 FA19
GA02 GA10 GA22 HA00 HA13